BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DER

ISOMEREN BROMCHINOLINE

UND DARAUS GEWONNENER

DIBROMCHINOLINE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

VICTOR TORNIER

AUS GROSS-LICHTENAU, W. Pr.

FREIBURG i. B.
BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER.
1887.

BEITRÄGE ZUR KENNTNISS
DER
ISOMEREN BROMCHINOLINE
UND DARAUS GEWONNENER
DIBROMCHINOLINE.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER
PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE
VORGELEGT DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT
DER
UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.
VON

VICTOR TORNIER
AUS GROSS-LICHTENAU, W. Pr.

FREIBURG i. B.
BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER.
1887.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0135

DEM ANDENKEN

SEINER

THEUREN ELTERN

AUS

LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Das Parabromchinolin wurde zuerst von La Coste[1] im Jahre 1882 dargestellt. La Coste gewann es aus Parabromanilin durch Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure nach der Skraup'schen Synthese des Chinolins.

Claus und Collischonn[2] erhielten im Jahre 1885 bei der trockenen Destillation von bromwasserstoffsaurem Chinolindibromid ein Bromchinolin, das den Siedepunkt zunächst 272—274° C., zeigte, also auf den ersten Blick von den genannten Forschern mit dem von La Coste dargestellten Parabromchinolin für identisch gehalten wurde.

In der Absicht, die Stellung des Bromatoms nachzuweissen, oxydirte Collischonn das neue Bromchinolin. Die Oxydation verlief in zwei Richtungen: einerseits wurde der Benzolkern gesprengt und es entstand eine Bromchinolinsäure, anderseits wurde der Piridinkern an der Stelle, wo das Brom

---

[1] Berl. Ber. 15, 559.

[2] Freiburger Inaug. Dissert. 1886.

steht, gesprengt, dasselbe herausgeworfen und Oxalylanthranilsäure gebildet.

Aus diesem Oxydationsvorgang musste der Schluss gezogen werden, dass das Brom im Piridinkern substituirt ist.

Da die Stellung des Bromatoms im synthetischen Bromchinolin im Benzolkern angenommen werden muss, so war damit der erste Beweis für die Isomerie der beiden Bromchinoline geliefert.

Es war nun von Interesse die Eigenschaften dieser Isomeren zu studiren.

Gleichfalls lag es nahe, die andern im Benzolkern substituirten Isomeren, die bisher noch nicht bekannt waren, auf ihre Eigenschaften zu prüfen.

Auf gütige Veranlassung des Herrn Prof. Claus habe ich dieses Studium übernommen.

Darstellung von Para- und Ortho-Bromnitrobenzol.

Zinke und Walker[1] erhielten die günstigste Ausbeute an Orthobromnitrobenzol beim Lösen von Brombenzol in auf 90—95° C. erwärmter Salpetersäure spec. Gew. 1,50.

Die Schmelzpunktsangaben des Orthobromnitrobenzol variiren: Hübner und Alsberg[2] geben den Schmelzpunkt 37—38° C. an, Fittig und Mager[3] 41—41,5° C., Körner[4] 43,1° C.

Schon aus den verschiedenen Schmelzpunktsangaben darf man schliessen, dass die Orthoverbindung noch nicht vollständig rein aus dem Gemenge von Para- und Orthobromnitrobenzol abgeschieden worden ist.

Ich habe die Nitrirung in der Weise vorgenommen, dass ich zu der im Kolben mit eingeschliffenem Rückflusskühler bis zum Sieden erhitzten Salpetersäure spec. Gewicht 1,52 Brombenzol zutröpfeln liess. Nachdem die geeignete Menge Brombenzol zugesetzt war, wurde die Reaktion unterbrochen und das Produkt in Wasser gegeben, wo sich sofort ein schwach gelb gefärbter Krystallbrei abschied. Die Gewichtsverhältnisse von Brombenzol und Salpetersäure wurden wie 1: 3 gewählt.

---

[1] Berl. Ber. 5, 114. — [2] Lieb. Ann. 156, 316. — [3] Berl. Ber. 7, 1179. — [4] Jahresberichte 1875, 302.

Nachdem die isomeren Bromnitrobenzole von der anhaftenden Salpetersäure befreit waren, wurde das Gemenge auf einen Trichter gegeben und mit kaltem Alkohol gewaschen.

Das schwerer lösliche Parabromnitrobenzol bleibt auf dem Trichter zurück, während die Lösung im Wesentlichen Orthobromnitrobenzol enthält. Nachdem das Orthobromnitrobenzol so gut wie möglich durch fraktionirte Krystallisation aus Alkohol vom Parabromnitrobenzol befreit ist, zeigt es den Schmelzpunkt 41° C. Die Ausbeute an diesem Produkt beträgt ein Drittel und zwei Drittel Parabromnitrobenzol Schmelzpunkt 126° C.

Darstellung von Metabromnitrobenzol.

Ueber die Darstellung von Metabromnitrobenzol sind folgende Angaben in der Litteratur zu finden:

P. Griess[1] aus m-Nitranilin durch Austausch der Amidogruppe gegen Brom;

Wurster[2] aus Parabromorthonitroamidobenzol durch Elimination der Amidogruppe;

Scheufelen[3] durch Einwirkung von Brom auf Nitrobenzol bei Gegenwart von Eisenbromid im geschlossenen Rohr.

Da diese Methoden zeitraubend und kostspie-

---

[1] Jahresberichte 1863, 423. — [2] Berl. Ber. 6, 1543. — [3] Lieb. Ann. 231, 158.

lig sind, habe ich versucht das Bromnitrobenzol durch Bromiren von Nitrobenzol bei Gegenwart von Eisen darzustellen nach der von Herrn Prof. Willgerodt angegebenen Methode.

250 gr. Nitrobenzol wurden mit 8 % Eisen im Kolben mit Rückflusskühler im Oelbade auf ca. 80° C. erwärmt und Brom zugetröpfelt. Anfangs trat eine lebhafte Reaktion ein. Nachdem dieselbe nachgelassen, wurde die Temperatur auf 120—130° C. gesteigert und die Reaktion bei dieser Temperatur zu Ende geführt. Nach vier- bis fünftägigem Erhitzen war die Reaktion beendet.

Das Bromnitrobenzol wurde mit Wasserdämpfen überdestillirt, es setzte sich als krystallinische Masse im Kühler ab. Aus Alkohol krystallisirt, bildet es weisse rhombische Blättchen, die bei 56° C. schmelzen.

Zum Schluss sei noch bemerkt, dass man die Temperatur nicht über 130° C. steigern darf, da sonst die Ausbeute sehr geschmälert wird. Ich habe im Durchschnitt 61 % der theoretischen Ausbeute erhalten.

Darstellung von Parabromanilin.

100 gr. Bromnitrobenzol werden mit 700 bis 800 ccm. conc. Salzsäure übergossen, einige Stückchen granulirtes Zink zugegeben und die Reaktion

durch Erwärmen auf dem Wasserbade eingeleitet. Nachdem die berechnete Menge Zinn — auf eine Nitrogruppe $1^1/_2$ Zinn — allmälig zugesetzt war, war die Reaktion beendet und das Zinndoppelsalz wurde mit Natron verseift, und das freigemachte Parabromanilin mit Wasserdämpfen überdestillirt. Zuerst ging in geringer Menge ein Oel über, das wahrscheinlich Anilin war. Dann erstarrte das Destillationsprodukt im Kühler. Diese Krystallmasse wurde in Alkohol gelöst. Bei nicht zu concentrirter Lösung scheiden sich Nadeln ab, die bei 51° C. schmelzen und wahrscheinlich mit dem Paradibromanilin (NH_2,Br,Br)1.3.5. identisch sind. Bei weiterer Krystallisation erhält man Oktaëder, die bei 63° C. (uncorr.) schmelzen und als reines Parabromanilin angesprochen werden müssen.

Diese Nebenprodukte sind wahrscheinlich beim Verseifen des Zinndoppelsalzes entstanden, indem sich das Parabromanilin durch die starke Erwärmung zersetzt hat, was dem Charakter der Verbindung entsprechen würde.

Darstellung von Orthobromanilin[1].

Das Orthobromanilin wurde durch Reduktion von Orthobromnitrobenzol gewonnen: Hierbei stellte sich heraus, dass das nach der oben beschrie-

[1] Berl. Ber. 7, 1175.

benen Methode dargestellte Orthobromnitrobenzol Schmelzpunkt 41° C. doch noch nicht rein war, sondern etwa ein Drittel Parabromnitrobenzol enthielt.

Ueber die Trennung von Ortho- und Parabromanilin lassen sich bis jetzt noch keine ganz genauen Angaben machen. Ich habe folgende Versuche zur Trennung gemacht.

I. Versuch. Das Gemenge wurde fraktionirt destillirt. Das Orthobromanilin geht bei 229° C. über. Die Destillation darf nur so lange fortgesetzt werden, bis keine Blaufärbung im Fraktionskolben eintritt. Diese Trennungsweise wäre sehr einfach, ist aber nur unter bestimmten Bedingungen zulässig: Erstens muss ein grösseres Quantum destillirt werden und zweitens darf das Gemenge nicht viel Parabromanilin enthalten. Im günstigsten Falle erhielt ich 25 gr. Orthobromanilin von 100 gr. des verunreinigten Produktes.

II. Versuch. Das Gemenge wird mit einer zur Sättigung unzureichenden Menge Salzsäure geschüttelt und dann mit Wasserdampf destillirt. Das Orthobromanilin, welches als schwächere Base teilweise kein Salz gebildet hat, geht mit Wasserdämpfen über. Diese Trennungsweise hat den Vorzug, dass man das Orthobromanilin vollständig rein als weise Nadeln erhält, die bei 31° C. schmelzen. Jedoch ist die Methode mit viel Mühe verknüpft und liefert sehr geringe Ausbeute. Aus 100 gr. des verunreinigten Produktes habe ich so nur 5 gr. reines Orthobromanilin erhalten.

III. Versuch. Das Gemenge wird in das salzsaure Salz verwandelt, mit Kali verseift und mit Wasserdampf destillirt. Das Orthobromanilin ist mit Wasserdampf leichter flüchtig als Parabromanilin. Man erhält eine bessere Ausbeute als bei dem vorhergehenden Versuch, das Orthobromanilin ist jedoch nicht so rein.

Darstellung von Metabromanilin[1].

Metabromanilin wurde durch Reduktion von Metabromnitrobenzol gewonnen. Die Reduktion wurde in derselben Weise ausgeführt, wie sie beim Parabromanilin beschrieben ist, sie verlief sehr glatt und lieferte die theoretische Ausbeute.

Darstellung von Parabromchinolin.

Das Parabromchinolin wurde nach den Angaben von La Coste[2] hergestellt. Gereinigt wurde dasselbe durch Kochen mit Chromsäuremischung, bis der entstandene Niederschlag hellgelb gefärbt war. Das auf diese Weise gereinigte Bromchinolin siedet constant bei 278° C. (uncorr.). Unter 0° C. abgekühlt erstarrt es zu einer krystallinischen Masse, an deren Rändern sich schöne lange Nadeln zeigen. Zwischen Fliespapier abgepresst schmilzt diese Krystallmasse bei 18—19° C. (uncorr.).

---

[1] Berl. Ber. 7, 1175.

[2] Berl. Ber. 15, 559.

Oxydation von Parabromchinolin.

Die Oxydation wurde nach der Vorschrift von Collischonn[1] ausgeführt. 12 gr. Bromchinolin wurden in $1^1/_2$ Liter Wasser suspendirt, auf dem Wasserbade erwärmt und portionsweise mit einer 4%igen Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis dieselbe nicht mehr entfärbt wurde. Der Braunstein wurde abfiltrirt, das Filtrat mit Essigsäure neutralisirt, zur Hälfte eingedampft und mit essigsaurem Blei gefällt. Das ausfallende Bleisalz wurde abfiltrirt, ausgewaschen, sodann in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff in der Wärme zerlegt.

Die vom Schwefelblei befreite Lösung der Säure wurde zur Krystallisation eingedampft. Es schieden sich concentrisch angeordnete Täfelchen aus, die sich durch den Schmelzpunkt und die charakteristische Eigenschaft, bei 179° C. die Carboxylgruppe abzuspalten, als Piridindicarbonsäure erwiesen: Brom konnte durch verschiedene Reaktionen nicht nachgewiesen werden.

Die Oxydation ist in der Weise verlaufen, dass der Benzolkern gesprengt und das Brom herausgeworfen ist.

Die Oxydation bestättigt die Annahme, dass im synthetischen Bromchinolin das Brom im Benzolkern steht.

---

[1] Freiburger Dissert. 1885.

Von Salzen, die noch nicht bekannt waren, sind die folgenden dargestellt und untersucht worden.

Parabromchinolindichromat:

$(C_9H_6BrN)_2H_2Cr_2O_7$.

Man erhält das Salz, wenn man zu einer Lösung des schwefelsauren Salzes Kaliumbichromat zusetzt: Es bildet kleine gelbe Nädelchen, die in heissem Wasser schwer löslich sind. Der Schmelzpunkt wurde bei 179° C. (uncorr.) gefunden. Längere Zeit über 100° C. erhitzt zersetzt es sich. Die Wasserbestimmung konnte deshalb nicht direkt ausgeführt werden.

Analyse:

0,1037 gr. Substanz gaben:
0,0250 gr. Cr_2O_3
= 24,11 % Cr_2O_3.

Berechnet:	Gefunden:
24,07 % Cr_2O_3	24,11 % Cr_2O_3.

Salpetersaures Parabromchinolin:

$C_9H_6BrN.HNO_3$.

Das salpetersaure Salz wird erhalten, wenn man diese Base mit verdünnter Salpetersäure ver-

setzt. Es scheidet sich als weisser krystallinischer Niederschlag aus. Aus Wasser krystallisirt es in concentrisch angeordneten Nadeln, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind, dagegen leicht sich in heissem Wasser lösen. Diese vollständig farblosen Nadeln schmelzen bei 182° C. (uncorr.).

Ueber 100° C. längere Zeit erhitzt zersetzt es sich. Die Krystallwasserbestimmung konnte deshalb nicht direkt ausgeführt werden. Aus der Verbrennung berechnet enthält das Salz kein Krystallwasser.

Verbrennung:
0,1722 gr. gaben bei der Verbrennung
0,2525 gr. CO_2, entsprechend
0,0689 gr. C =
39,88 % C und
0,0471 gr. H_2O, entsprechend
0,0052 gr. H =
3,03 % H.

Berechnet:	Gefunden:
39,88 % C	39,83 % C
2,57 % H	3,03 % H.

Bromwasserstoffsaures Parabromchinolin:
$C_9H_6BrN.HBr$.

Man erhält dasselbe durch Lösen der Base in verdünnter Bromwasserstoffsäure. Es ist in

Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in Nadeln. Es enthält kein Krystallwasser und schmilzt bei 256° C. (uncorr.).

Die Wasserbestimmung lässt sich nicht direkt ausführen, weil das Salz beim Trocknen dissociirt.

Analyse:

0,2546 gr. gaben bei der Verbrennung
0,3490 gr. CO_2, entsprechend
0,0952 gr. C =
37,35 % und
0,0703 gr. H_2O, entsprechend
0,0078 gr. H =
3,06 % H.

Berechnet:	Gefunden:
37,37 % C	37,35 % C
2,42 % H	3,06 % H.

Salzsaures Parabromchinolin:
$C_9H_6Br.N.HCl.+H_2O.$

Dasselbe wurde durch Lösen der Base in verdünnter Salzsäure erhalten. Es ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt erst nach vollständigem Abdunsten des Lösungsmittels in dendridenartigen Gebilden.

Es enthält ein Molekül Krystallwasser und schmilzt bei 213° C. (uncorr.).

Beim Trocknen auf 100° C. dissociirt es, die Wasserbestimmung konnte deshalb nicht direkt ausgeführt werden.

Analyse:

0,3965 gr. gaben
0,5970 gr. CO_2, entsprechend
0,1628 gr. C =
41,06 % C und
0,1317 gr. H_2O, entsprechend
0,0146 gr. H =
3,69 % H.

Berechnet:	Gefunden:
41,14 % C	41,06 % C
3,43 % H	3,69 % H.

Schwefelsaures Parabromchinolin:

$C_9H_6BrN.H_2SO_4+H_2O$.

Man erhält es durch Lösen der Base in verdünnter Schwefelsäure. In Wasser ist es sehr leicht löslich und krystallisirt daraus mit einem Molekül Krystallwasser in kleinen Täfelchen, die bei 176° C. (uncorr.) schmelzen.

Bei längerem Erhitzen auf 100° C. dissociirt das Salz. Das Krystallwasser wurde aus der Bestimmung der Säure berechnet.

Analyse:

0,4434 gr. gaben
0,3185 gr. $BaSO_4$.

Berechnet für $C_9H_6BrN.H_2SO_4+H_2O$:	Gefunden:
30,25 % H_2SO_4	30,25 % H_2SO_4.

Oxalsaures Parabromchinolin:
$C_9H_6BrN.H_2C_2O_4+H_2O$.

Man erhält es als krystallinischen Niederschlag, wenn man die Base mit Oxalsäure versetzt. Aus Wasser krystallisirt es in schönen, weissen Nadeln mit einem Molekül Krystallwasser. Die Löslichkeit entspricht der des salpetersauren Salzes. Es schmilzt bei 62° C. (uncorr.).

Das Krystallwasser wurde aus der Elementaranalyse berechnet, weil das Salz beim Trocknen dissociirt.

Analyse:

0,2244 gr. gaben
0,3357 gr. CO_2, entsprechend
0,0915 gr. C =
41,68 % C und
0,0705 gr. H_2O, entsprechend
0,0078 gr. H =
3,44 % H.

Berechnet:	Gefunden:
41,77 % C	41,68 % C
3,16 % H	3,44 % H.

Pikrinsaures Parabromchinolin:
$C_9H_6BrN.C_6H_2(NO_2)_3OH$..

Man erhält es durch Lösen der Base in alkoholischer Pikrinsäurelösung als gelben krystallinischen Niederschlag. Es krystallisirt ohne Krystallwasser und ist in Alhohol und Wasser schwer löslich. Der Schmelzpunkt wurde bei 216—217° C. (uncorr.) gefunden.

Bei längerem Erhitzen auf 100° C. dissociirt das Salz.

Analyse:

0,4910 gr. gaben bei der Verbrennung
0,7400 gr. CO_2, entsprechend
0,2018 gr, C =
40,89 % und
0,0994 gr. H_2O, entsprechend
0,0110 gr. H =
2,24 % H.

Berechnet:	Gefunden:
41,19 % C	40,89 % C
2,06 % H	2,24 % H.

Platindoppelsalz:

$(C_9H_6BrN.HCl)_2PtCl_4+2H_2O$.

Dasselbe wurde schon von La Coste[1] beschrieben. Die Analysen stimmen mit den von La Coste überein.

Wasserbestimmung:

0,3109 gr. verloren beim Trocknen auf 100° C. 0,0122 gr. H_2O =
3,92 % H_2O.

Patinbestimmung:

0,2987 gr. getrocknete Substanz wurden im Porzellantiegel abgeglüht. Der Glührückstand war 0,0710 gr. = 23,78 %.

Berechnet für $(C_9H_6BrN.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
23,82 % Pt	23,78 % Pt
4,16 % H_2O	3,92 % H_2O.

Parabromchinolinaethylbromid:

$C_9H_6BrN.C_2H_5Br$.

Gleiche Moleküle Bromchinolin und Aethylbromid wurden unter Zusatz von absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr 6 Stunden auf 100° C.

[1] Berl. Ber. 13, 1639. — 15, 559.

erhitzt. Nach dem Erkalten zeigten sich im Rohr schwach gelb gefärbte Nadeln, die bei 230° C. (uncorr.) schmolzen.

Analyse:

Die Brombestimmung wurde nach Carius ausgeführt.

0,4967 gr. gaben
0,5841 gr. Bromsilber, entsprechend
0,2596 gr. Brom =
50,03 %.

Berechnet	Gefunden:
für $C_9H_6BrN.C_2H_5Br.$:	
50,47 % Br	50,03 % Br.

Bromwasserstoffsaures Parabromchinolindibromid:
$C_9H_6BrN.HBr.Br_2$.

Bromwasserstoffsaures Parabromchinolin wird in Chloroform gelöst und auf 1 Molekül 2 Atome Brom zugesezt. Sobald die genügende Menge Brom zugesetzt ist, teilt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten: Die untere von syrupartiger Consistenz enthält das Additionsprodukt, das zu einem orangeroten Krystallbrei erstarrt, sobald das Chloroform verdunstet ist.

Das Produkt ist wenig beständig, es giebt an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur

Brom ab. Auf Tontellern schnell getrocknet schmilzt es unter Zersetzung bei 70° C. (uncorr.).

Analyse:

Die Brombestimmung wurde nach Carius ausgeführt.

0,3169 gr. gaben
0,3702 gr. Bromsilber =
43,58 % Br.

Berechnet:	Gefunden:
48,58 % Br	43,58 % Br.

Darstellung von Dibromchinolin durch trockene Destillation von Bromwasserstoffsaurem Bromchinolindibromid.

Das bromwasserstoffsaure Bromchinolindibromid wird in einem Kolben, der mit einem rechtwinklig gebogenen Abflussrohr versehen ist, auf ca. 200° C. erhitzt, bis keine Bromwasserstoffsäure mehr entweicht. Der Kolbeninhalt, der sich teilweise im Halse des Kolbens als weisses Sublimat festgesetzt hat, ist bromwasserstoffsaures Dibromchinolin, das bei 213° C. schmilzt.

Der Rest der unten im Kolben einen pechartigen Kuchen bildete, wurde in einer Reibschale zerrieben, das Dibromchinolin mit verdünntem

Ammoniak freigemacht und mit Aether ausgezogen. Das bromwasserstoffsaure Salz, das schon teilweise durch Wasser zerlegt wird, wird durch Ammoniak leicht zersetzt und dabei die freie Base als weisser Niederschlag gefällt.

Dieser Niederschlag wurde abfiltrirt und durch Sublimation und Krystallisation aus Aether gereinigt. Man erhält auf diese Weise ein Dibromchinolin in seideglänzenden Nädelchen, die bei 125—126° C. (uncorr.) schmelzen.

Analyse:

Die Brombestimmung wurde nach Carius ausgeführt.

03150 gr. gaben
0,4120 gr. Bromsilber, entsprechend
0,1753 gr. Brom.

Berechnet:	Gefunden:
55,75 % Br	55,65 % Br.

II. γ-Bromchinolin.

Um das γ-Bromchinolin mit dem Parabromchinolin zu vergleichen, stellte ich mir 100 gr. nach der von Collischonn angegebenen Methode her. Dasselbe siedet bei 274—276° C. (uncorr.). Unter 0° C. abgekühlt, erstarrt es zu einer krystallinischen Masse, an deren Rändern sich Nadeln zeigen. In diese Masse wurde ein Thermometer gebracht und das Gläschen in warmes Wasser gestellt. Das Thermometer zeigte eine Schmelzungstemperatur von 12—13° C. (uncorr.).

Oxalsaures γ-Bromchinolin.

Man erhält dasselbe durch Verreiben der Base mit krystallisirter Oxalsäure. Aus kaltem Wasser krystallisirt das Salz in sternförmig gruppirten Nadeln, die bei 107° C. (uncorr.) schmelzen.

Pikrinsaures γ-Bromchinolin:
$C_9H_6BrN.C_6H_2(NO_2)_3OH.$]

Dasselbe wird erhalten durch Lösen der Base in Alkohol und Versetzen mit alkoholischer Pikrinsäurelösung. Es fällt als hellgelb gefärbter Niederschlag aus, der aus kleinen Nädelchen besteht. In heissem Alkohol und Wasser ist das Salz schwer löslich. Es schmilzt bei 190° C. (uncorr.).

Analyse:

0,2455 gr. gaben bei der Verbrennung
0,3706 gr. CO_2, entsprechend
0,1010 gr. C =
41,16 % C und
0,0445 gr. H_2O, entsprechend
0,0049 gr. H =
2,01 % H.

Berechnet:	Gefunden:
41,19 % C	41,16 % C
2,06 % H	2,01 % H.

γ-Bromchinolinaethylbromid.

Zur Darstellung des Additionsproduktes wurden gleiche Moleküle Bromchinolin und Aethylbromid unter Zusatz von absolutem Alkohol einen Tag im geschlossenen Rohr auf 100° C. erhitzt. Nach

dem Erkalten hatten sich im Rohr prismatische Krystalle von citronengelber Farbe ausgeschieden. Dieselben verwittern an der Luft. Der Schmelzpunkt ist 216° C. (uncorr.). Das Salz enthält 2 Moleküle Alkohol statt des Krystallwassers. —

Analyse:

0,3886 gr. verloren bei 100° C. getrocknet 0,0833 gr. = 21,43 %.

Für 2 Moleküle Alkohol berechnen sich 22,49 %. Der Fehler mag daher rühren, dass die Krystalle etwas verwittert waren.

Die Brombestimmung wurde nach Carius ausgeführt.

0,3012 gr. getrocknete Substanz gaben
0,3620 gr. Bromsilber, entsprechend
0,1540 gr. Brom =
51,02 % Brom.

Berechnet:	Gefunden:
22,49 % C_2H_6O	21,43 % C_2H_6O
50,45 % Br	51,02 % Br.

Bromwasserstoffsaures γ-Bromchinolindibromid.

Bromwasserstoffsaures γ-Bromchinolin wird in Chloroform gelöst und zu einem Molekül zwei Atome Brom zugesetzt. Sobald die berechnete Menge Brom zugetröpfelt ist, scheidet sich die

Flüssigkeit in zwei Schichten, die untere von syrupartiger Consistenz enthält das Additionsprodukt. Nach Abdunsten des Lösungsmittels erhält man einen Krystallbrei von zinnoberroter Farbe. Die Krystalle wurden zwischen Fliesspapier getrocknet und der Schmelzpunkt bestimmt. Es schmilzt unter Zersetzung bei 76° C. (uncorr.).

Trockene Destillation von bromwasserstoffsaurem γ-Bromchinolindibromid.

Die Ausführung wurde in derselben Weise vorgenommen, wie sie beim Parabromchinolin beschrieben ist. Man erhält ein Gemenge von bromwasserstoffsaurem Dibromchinolin mit Dibromchinolin. Dieses Gemenge wurde mit Wasser angerührt und die Base durch verdünntes Ammoniak als weisser Niederschlag vollständig gefällt. Dieser Niederschlag wurde abfiltrirt und durch Umkrystallisiren aus Aether vollständig gereinigt. Das Dibromchinolin krystallisirt in weissen Nädelchen, die bei 166° C. (uncorr.) schmelzen.

Analyse:

Die Brombestimmung wurde nach Carius ausgeführt.

0,1313 gr. gaben
0,1711 gr. Bromsilber, entsprechend
0,0728 gr. Brom =
55,08 % Brom.

Berechnet:	Gefunden:
55,75 % Br	55,08 % Br.

III. Orthobromchinolin.

Das Orthobromchinolin wurde nach der bekannten Synthese aus Orthobromanilin, Glycerin und Schwefelsäure, wie es beim Parabromchinolin beschrieben ist, hergestellt. Gereinigt wird es durch Kochen mit Chromsäuremischung, bis der Niederschlag hellgelb gefärbt ist. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und das Filtrat noch weiter eingedampft, weil das Salz in heissem Wasser ziemlich leicht löslich ist. Das Salz wird mit Kali verseift und die freie Base mit Aether aufgenommen. Nach dem Abdunsten des Aethers erhält man ein etwas dunkel gefärbtes Oel, das nach der Destillation vollständig farblos wird.

Es siedet bei 300—304° C. (uncorr.) und konnte bis jetzt in einer Kältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden.

Analyse:

0,4290 gr. gaben bei der Verbrennung
0,8070 gr. CO_2, entsprechend
0,2201 gr. C =
51,29 % C. und
0,1300 gr. H_2O, entsprechend
0,0144 gr. H =
3,36 % H.

Die Brombestimmung wurde nach Carius ausgeführt.

0,3563 gr. gaben
0,3225 gr. Bromsilber, entsprechend
0,1648 gr. Brom =
38,45 % Brom.

Berechnet:	Gefunden:
51,94 % C	51,29 % C
2,89 % H	3,36 % H
38,46 % Br	38,45 % Br
6,73 % N	— % N.

Von Salzen wurden folgende dargestellt und untersucht:

Orthobromchinolindichromat:

$(C_9H_6BrN)_2H_2Cr_2O_7$.

Es wurde erhalten durch Versetzen einer Lösung des schwefelsauren Salzes mit Kalium-

bichromatlösung als orangeroter, krystallinischer Niederschlag. Es ist in Wasser nicht so schwer löslich wie das Parabromchinolinbichromat. Es enthält kein Krystallwasser. Beim Trocknen auf 100° C. dissociirt es.

Es schmilzt bei 168° C. (uncorr.) unter Zersetzung.

Analyse:

0,3509 gr. gaben nach dem Abglühen:
0,0844 gr. Cr_2O_3.

Berechnet:	Gefunden:
24,07 % Cr_2O_3	24,11 % Cr_2O_3.

Salpetersaures Orthobromchinolin.

Dasselbe wird erhalten durch Lösen der Base in verdünnter Salpetersäure.

Es ist in Wasser sehr leicht löslich und bleibt beim Abdunsten des Lösungsmittels als gelblich grau gefärbte, sich schmierig anfühlende Krystallmasse zurück.

Zwischen Fliesspapier abgepresst schmilzt es unter Zersetzung bei 90° C. (uncorr.).

Salzsaures Orthobromchinolin:

$C_9H_6BrN.HCl.+H_2O$.

Es wird durch Lösen der Base in verdünnter Salzsäure erhalten, es ist in Wasser sehr leicht

löslich. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels bleibt es als schmutzig weisse Krystallkruste zurück. Es hat ein Molekül Krystallwasser und schmilzt unter Zersetzung bei 166° C. (uncorr.).

Bei längerem Erhitzen auf 100° C. dissociirt es, die Wasserbestimmung konnte deshalb nicht direkt ausgeführt werden.

Analyse.

Bestimmung des säurebildenden Chlors durch Fällen mit Silbernitrat:

0,1493 gr. gaben
0,0792 gr. Chlorsilber, entsprechend
0,0195 gr. Chlor =
13,15 %.

Berechnet:	Gefunden:
13,52 % Cl	13,15 % Cl.

Platindoppelsalz:

$(C_9H_6BrN.HCl)_2PtCl_4$.

Dasselbe wurde aus der alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes durch Platinchlorid gefällt. Es bildet graugelbe Nädelchen, die kein Krystallwasser enthalten.

Analyse:

0,1162 gr. gaben nach dem Abglühen:
0,0277 gr. Platin.

Berechnet:	Gefunden:
23,82 % Pt	23,80 % Pt.

Bromwasserstoffsaures Orthobromchinolindibromid.

Es wurde in derselben Weise dargestellt, wie beim bromwasserstoffsauren Parabromchinolindibromid beschrieben worden ist.

Es bildet orangerote Kryställchen, die bei 90° C. (uncorr.) unter Zersetzung schmelzen.

Trockene Destillation von bromwasserstoffsaurem Orthobromchinolindibromid.

Bei der trockenen Destillation wurde ein Gemenge von Dibromchinolin mit wenig bromwasserstoffsaurem Dibromchinolin erhalten; — die Base wurde durch verdünntes Ammoniak vollständig als weisser Niederschlag gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltrirt. Aus Aether umkrystallisirt bildet das Dibromchinolin Nadeln, die bei 90° C. (uncorr.) schmelzen.

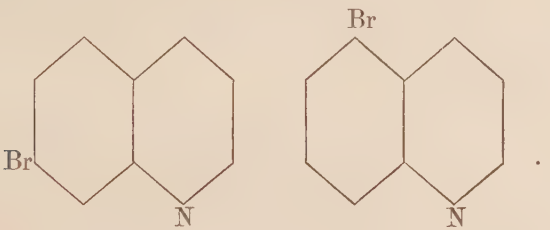
Analyse:

Die Brombestimmung wurde nach Carius ausgeführt.

0,2232 gr. gaben
0,2916 gr. Bromsilber, entsprechend
0,1772 gr. Brom =
55,60 % Br.

Berechnet:	Gefunden:
55,75 % Br	55,60 % Br.

Bei der synthetischen Darstellung von Metabromchinolin entstehen die zwei möglichen Isomeren:



Zur Trennung derselben habe ich es nach verschiedenen Versuchen am besten gefunden, das Gemenge in verdünnter Salpetersäure zu lösen und die Salze krystallisiren zu lassen.

Bei richtig gewählter Concentration krystallisiren zuerst concentrisch angeordnete Nadeln aus, die von der Mutterlauge getrennt werden: Bei weiterer Krystallisation bildet sich am Boden des Gefässes eine gelblich gefärbte Krystallkruste, auf der noch einige Büschel von den vorher erwähnten Nadeln sitzen.

Durch vorsichtiges Abheben der Nadeln sind die beiden Salze sehr gut von einander zu trennen. Die Schmelzpunkte der beiden Salze liegen um 34° C. auseinander: Das schwerer lösliche schmilzt bei 199° C., während das andere bei 165° C. schmilzt.

Durch Verseifen des bei 165° C. schmelzenden Salzes erhielt ich ein fast farbloses Oel, das den bekannten Chinolingeruch hat und bei 280° C. siedet; in einer Kältemischung konnte es nicht zum Erstarren gebracht werden.

Durch Verseifen des bei 199° C. schmelzenden Salzes erhielt ich ein Oel, das bei 290° C. siedet und in der Kälte zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Obwohl ich die Stellung der Bromatome in den beiden Isomeren noch nicht direkt habe nachweisen können, glaube ich doch aus der Analogie mit den beiden bekannten m-Chlorchinolinen den Schluss ziehen zu dürfen, dass das **niedriger** siedende, flüssige Bromchinolin die wirkliche Meta-, das bei 290° C. siedende feste die Ana-Verbindung ist. Es ist nämlich kürzlich von Freyd[1] nachgewiesen, dass von den beiden m-Chloranilinen, von denen das **eine fest** ist und 10° C. höher siedet, als das andere, das bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, das **erstere** das Chloratom in **Ana**stellung gebunden enthält.

[1] Wien. Mon.-Hefte, VIII, pag. 583.

Oxydation von Metabromchinolin.

Die Oxydation wurde mit einem Gemenge der Isomeren, wie beim Parabromchinolin beschrieben, ausgeführt. Das Resultat war wie beim Parabromchinolin Pyridindicarbonsäure. Also auch bei dem Metabromchinolin sind die Bromatome im Benzolkern substituirt.

IV. Metabromchinolin.

Dasselbe war synthetisch aus Metabromanilin, Glycerin und Schwefelsäure dargestellt. Zur Reinigung wurde es mit einer sehr verdünnten Lösung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure gekocht bis der Niederschlag kanariengelb gefärbt war. Das Metabromchinolinbichromat wurde alsdann mit Kali verseift und die freie Base mit Aether aufgenommen. Sie ist ein fast farbloses Oel, das bei 280° C. (uncorr.) siedet.

Analyse:

0,4457 gr. gaben bei der Verbrennung
0,8430 gr. CO_2, entsprechend
0,2298 gr. C =
51,57 % und
0,1290 gr. H_2O, entsprechend
0,0143 gr. H =
3,21 % H.

Die Brombestimmung wurde nach Carius ausgeführt.

0,3409 gr. gaben
0,3074 gr. Bromsilber, entsprechend
0,1300 gr. Brom =
38,36 % Brom.

Berechnet für C_9H_6BrN:	Gefunden:
51,94 % C	51,57 % C
2,89 % H	3,21 % H
38,46 % Br	38,36 % Br
6,73 % N	— % N.

Folgende Salze wurden dargestellt und untersucht:

Metabromchinolindichromat:

$(C_9H_6BrN)_2H_2Cr_2O_7$.

Das doppelchromsaure Salz wird erhalten, wenn man zu einer Lösung des schwefelsauren Salzes Kaliumbichromatlösung zusetzt. Es bildet kleine rötlichgelbe Nädelchen, die in Wasser nicht so schwer löslich sind, wie das Anabromchinolinbichromat. Es schmilzt unter Zersetzung bei 190° C. (uncorr.). Bei längerem Trocknen bei 100° C. dissociirt es, die Wasserbestimmung konnte deshalb nicht direkt ausgeführt werden.

Analyse:

0,4928 gr. gaben nach dem Abglühen:
0,1190 gr. Cr_2O_3.

Berechnet für $(C_9H_6BrN)_2H_2Cr_2O_7$:	Gefunden:
24,07 % Cr_2O_3	24,10 % C_2O_3.

Salpetersaures Metabromchinolin:
$C_9H_6BrN.NO_3H$.

Das salpetersaure Salz wurde erhalten durch Lösen der Base in verdünnter Salpetersäure. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich und scheidet sich daraus als Krystallkruste ab. Es enthält kein Krystallwasser und schmilzt unter Zersetzung bei 165° C. (uncorr.).

Bei längerem Trocknen bei 100° C. dissociirt es, die Wasserbestimmung konnte deshalb nicht direkt ausgeführt werden.

Analyse:

0,2240 gr. gaben bei der Verbrennung
0,3276 gr. CO_2, entsprechend
0,0883 gr. C =
39,89 % C und
0,0612 gr. H_2O, entsprechend
0,0068 gr. H =
3,03 % H.

Berechnet für $C_9H_6BrN.HNO_3$:	Gefunden:
39,88 % C	39,88 % C
2,57 % H	3,03 % H.

Salzsaures Metabromchinolin:

$C_9H_6BrN.HCl.+H_2O$.

Man erhält es durch Lösen der Base in verdünnter Salzsäure. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und bleibt nach vollständigem Abdunsten des Lösungsmittels als körnige, krystallinische Masse zurück. Es enthält ein Molekül Krystallwasser und schmilzt unter Zersetzung bei 225° C. (uncorr.).

Bei längerem Erhitzen auf 100° C. dissociirt das Salz, die Wasserbestimmung konnte deshalb nicht direkt ausgeführt werden.

Analyse:

Die Bestimmung salzbildenden Chlors ergab folgendes Resultat:

0,3086 gr. gaben
0,2180 gr. Chlorsilber, entsprechend
0,0541 gr. Chlor =
13,49 %.

Berechnet für $C_9H_6BrN.HCl+H_2O$:	Gefunden:
13,52 % Cl	13,49 % Cl.

Platindoppelsalz:

$(C_9H_6BrN.HCl)_2PtCl_4$.

Dasselbe wurde aus der alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes durch Platinchlorid als rötlichgelber Niederschlag gefällt, es ist in Wasser und Alkohol schwer löslich und enthält kein Krystallwasser.

Analyse:

0,4757 gr. gaben nach dem Abglühen:
0,1139 gr. Platin.

Berechnet für $(C_9H_6BrN.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt = 23,7 %	Pt = 23,9 %.

Metabromchinolinaethylbromid.

Dasselbe wird erhalten beim Erhitzen gleicher Moleküle Bromchinolin und Aethylbromid unter Zusatz von absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° C. Nach dem Erkalten hatten sich wenig gefärbte Krystalle ausgeschieden, die bei 290° C. (uncorr.) schmelzen.

Analyse:

Die Brombestimmung wurde nach Carius ausgeführt.

0,2510 gr. gaben
0,2997 gr. Bromsilber, entsprechend
0,1275 gr. Brom =
50,79 %.

Berechnet	Gefunden:
für $C_9H_6BrN.C_2H_5Br$:	
50,47 % Br	50,79 % Br.

Bromwasserstoffsaures Metabromchinolindibromid.

Das Bromadditionsprodukt wurde durch Vereinigen von 2 Atomen Brom mit einem Molekül bromwasserstoffsaurem α-Metabromchinolin in Chloroform erhalten. Es ist in Chloroform zerfliesslich und bildet damit eine syrupdicke Flüssigkeit. Nach dem Abdunsten des Chloroforms erstarrt die Masse zu einem orangeroten Krystallbrei.

Die Krystalle wurden zwischen Fliesspapier getrocknet und der Schmelzpunkt davon genommen. Es schmilzt unter Zersetzung bei 107 ° C. (uncorr.).

Trockene Destillation von bromwasserstoffsaurem Metabromchinolinbibromid.

Beim Erhitzen auf 200 ° C. wird, wie bei den anderen Bromadditionsprodukten, ein Bromatom substituirt. Das Dibromchinolin krystallisirt aus Aether in Prismen, die bei 119 ° C. (uncorr.) schmelzen.

Analyse:

Die Brombestimmung wurde nach Carius ausgeführt.

0,1772 gr. gaben
0,2313 gr. Bromsilber, entsprechend
0,0931 gr. Brom =
55,53 %.

Berechnet für $C_9H_5Br_2N$.:	Gefunden:
55,75 % Br	55,53 % Br.

V. Anabromchinolin.

Dasselbe wurde bei der Synthese neben α-Metabromchinolin erhalten. Es entsteht fast in gleicher Menge wie das α-Metabromchinolin.

Es ist ein beinahe farbloses Oel mit dem charakteristischen Chinolingeruch, das bei 290° C. (uncorr.) siedet und in der Kälte zu einer krystallinischen Masse erstarrt, an deren Rändern sich Nadeln zeigen. Zwischen Fliesspapier abgepresst schmelzen die Krystalle bei 31—32° C. (uncorr.).

Analyse:

0,3240 gr. gaben bei der Verbrennung
0,6120 gr. CO_2, entsprechend
0,1669 gr. C =
51,50 % und
0,0930 gr. H_2O, entsprechend
0,0103 gr. H =
3,18 % H.

Die Brombestimmung wurde nach Carius ausgeführt.

0,2617 gr. gaben
0,2370 gr. Bromsilber, entsprechend
0,1009 gr. Brom =
38,55 % Br.

Berechnet für C_9H_6BrN.:	Gefunden:
51,94 % C	51,57 % C
2,89 % H	3,21 % H
38,46 % Br	38,36 % Br
6,73 % N	— % N.

Folgende Salze wurden dargestellt und untersucht:

Salpetersaures Anabromchinolin.

Es wird durch Lösen der Base in verdünnter Salpetersäure erhalten. Aus Wasser krystallisirt es in concentrisch angeordneten Nadeln, die bei 199° C. unter Zersetzung schmelzen. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

Beim Trocknen bei 100° C. dissociirt es, die Wasserbestimmung konnte deshalb nicht direkt ausgeführt werden.

Analyse:

0,4584 gr. gaben bei der Verbrennung
0,6700 gr. CO_2, entsprechend
0,1827 gr. C =
39,82 % und
0,1155 gr. H_2O, entsprechend
0,0128 gr. H =
2,79 % H.

Stickstoffbestimmung:

0,1188 gr. gaben
bei 745 mm Barometerstand
„ 10° C.
„ 9,165 Tension des Wasserdampfes
11,2 ccm Stickstoff =
10,56 %.

Berechnet für $C_9H_6BrN.HNO_3$:	Gefunden:
39,88 % C	39,82 % C
2,57 % H	2,79 % H
10,33 % N	10,56 % N.

Salzsaures Anabromchinolin:

$C_9H_6BrN.HCl + H_2O$.

Es wird erhalten durch Lösen der Base in verdünnter Salzsäure. Es ist in Wasser sehr leicht löslich. Nach dem vollständigen Abdunsten des Lösungsmittels bleibt es als Krystallmasse zurück, die aus baumartig verzweigten Nädelchen besteht.

Es enthält ein Molekül Krystallwasser und schmilzt unter Zersetzung bei 213° C.

Beim längeren Trocknen bei 100° C. dissociirt das Salz, die Wasserbestimmung konnte deshalb nicht direkt ausgeführt werden.

Analyse:

0,1993 gr. gaben
0,1070 gr. Chlorsilber, entsprechend
0,0264 gr. Cl =
13,24 %.

Berechnet	Gefunden:
für $C_9H_6BrN.HCl+H_2O$:	
13,52 % Cl	13,24 % Cl.

Platindoppelsalz:

$(C_9H_6BrN.Cl)_2PtCl_4$.

Dasselbe wurde durch Platinchlorid aus der alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes als rötlichgelber Niederschlag gefällt. Es ist in Wasser und Alkohol schwer löslich und enthält kein Krystallwasser.

Analyse:

0,2320 gr. gaben nach dem Abglühen:
0,0554 gr. Pt.

Berechnet	Gefunden:
für $(C_9H_6BrN.HCl)_2PtCl_4$:	
23,82 % Pt	23,92 % Pt.

Anabromchinolinaethylbromid.

Man erhält das Additionsprodukt, wenn man gleiche Moleküle Bromchinolin und Aethylbromid unter Zusatz von absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr ungefähr 10 Stunden auf 100° C. erhitzt. Nach dem Erkalten hat sich dasselbe in seideglänzenden, weissen Nadeln ausgeschieden. Der Schmelzpunkt wurde bei 214° C. (uncorr.) bestimmt.

Analyse:

0,2510 gr. gaben
0,3016 gr. Bromsilber, entsprechend
0,1282 gr. Brom =
51,15 % Br.

Berechnet für $C_9H_5Br_2N$:	Gefunden:
50,45 % Br	51,15 % Br.

Bromwasserstoffsaures Anabromchinolindibromid.

Das Additionsprodukt wird durch Vereinigen von einem Molekül bromwasserstoffsaurem Anabromchinolin und zwei Atomen Brom in Chloroform erhalten, wie es beim bromwasserstoffsauren Parabromchinolindibromid beschrieben worden ist.

Es bildet kanariengelbe Kryställchen, die zwischen Fliesspapier getrocknet bei 106—107° C. (uncorr.) unter Zersetzung schmelzen.

Trockene Destillation von bromwasserstoffsaurem Anabromchinolindibromid.

Bei der trockenen Destillation erhält man ein Dibromchinolin, das aus Aether in Nadeln krystallisirt und bei 108° C. (uncorr.) schmilzt.

Analyse:

0,2901 gr. gaben
0,3790 gr. Bromsilber, entsprechend
0,1613 gr. Brom =
55,63 %.

Berechnet für $C_9H_5Br_2N$:	Gefunden:
55,75 % Br	55,63 % Br.

Im Folgenden möge eine kurze Uebersicht über die in der Arbeit erhaltenen Resultate gegeben sein:

I. Parabromchinolin:

(C_9H_6BrN).

Siedepunkt 278° C. (uncorr.).

Schmelzpunkt 18—19° C. (uncorr.).

Oxydation von Parabromchinolin: Oxydationsprodukt Pyridindicarbonsäure.

Parabromchinolindichromat:

$(C_9H_6BrN)_2H_2Cr_2O_7$.

Schmelzpunkt 179° C. (uncorr.).

Parabromchinolinnitrat:

$C_9H_6BrN.HNO_3$.

Schmelzpunkt 182° C. (uncorr.).

Bromwasserstoffsaures Parabromchinolin:

$C_9H_6BrN.HBr$.

Schmelzpunkt 256° C. (uncorr.).

Salzsaures Parabromchinolin:

$C_9H_6BrN.HCl + H_2O$.

Schmelzpunkt 213° C. (uncorr.).

Schwefelsaures Parabromchinolin:

$C_9H_6BrN.H_2SO_4 + H_2O$.

Schmelzpunkt 176° C. (uncorr).

Oxalsaures Parabromchinolin:

$C_9H_6BrN.C_2O_4H_2 + H_2O$.

Schmelzpunkt 62° C. (uncorr.).

Pikrinsaures Parabromchinolin:

$C_9H_6BrN.C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Schmelzpunkt 216—217° C. (uncorr.).

Platindoppelsalz:

$(C_9H_6BrN.HCl)_2PtCl_4$.

Parabromchinolinaethylbromid:

$C_9H_6BrN.C_2H_5Br$.

Schmelzpunkt 230° C. (uncorr.).

Bromwasserstoffsaures Parabromchinolindibromid:

$C_9H_6BrN.Br_2.HBr$.

Schmelzpunkt 70° C. (uncorr.).

Dibromchinolin:

$C_9H_5Br_2N$.

Schmelzpunkt 125—126° C. (uncorr.).

II. γ-Bromchinolin:

C_9H_6BrN.

Siedepunkt 274—276° C. (uncorr.).

Schmelzpunkt 12—13° C. (uncorr.).

Oxalsaures γ-Bromchinolin:

$C_9H_6BrN.C_2H_2O_4$.

Schmelzpunkt 107° C. (uncorr.).

Pikrinsaures γ-Bromchinolin:

$C_9H_6BrN.C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Schmelzpunkt 190° C. (uncorr.).

Bromwasserstoffsaures γ-Bromchinolindibromid:

$C_9H_6BrN.Br_2.HBr$.

Schmelzpunkt 76° C. (uncorr.).

Dibromchinolin:

$C_9H_5Br_2.N$.

Schmelzpunkt 166° C. (uncorr.).

γ-Bromchinolinaethylbromid:

$C_9H_6BrN.C_2.H_5Br$.

Schmelzpunkt 216° C. (uncorr.).

III. Orthobromchinolin:

C_9H_6BrN.

Siedepunkt 300—304° C. (uncorr.).

Orthobromchinolindichromat:

$(C_9H_6BrN.)_2H_2Cr_2O_7$.

Schmelzpunkt 168° C. (uncorr.).

Salpetersaures Orthobromchinolin:

$C_9H_6BrN.HNO_3$.

Schmelzpunkt 90° C. (uncorr.).

Salzsaures Orthobromchinolin:

$C_9H_6BrN.HCl$.

Schmelzpunkt 166° C. (uncorr.).

Platindoppelsalz:

$(C_9H_6BrN.HCl)_2PtCl_4$.

Bromwasserstoffsaures Orthobromchinolindibromid:

$C_9H_6BrN.Br_2.HBr$.

Schmelzpunkt 90° C. (uncorr.).

Dibromchinolin:

$C_9H_5Br_2N$.

Schmelzpunkt 90° C. (uncorr.).

IV. Metabromchinolin:

C_9H_6BrN.

Siedepunkt 280° C. (uncorr.).

Salpetersaures Metabromchinolin:

$C_9H_6BrN.HNO_3$.

Schmelzpunkt 165° C. (uncorr.).

Salzsaures Metabromchinolin:

Schmelzpunkt 225° C. (uncorr.).

Platindoppelsalz:

$(C_9H_6BrN.HCl)_2PtCl_4$.

Metabromchinolinaethylbromid:

$C_9H_6BrN.C_2H_5Br.$

Schmelzpunkt 290° C. (uncorr.).

Bromwasserstoffsaures Metabromchinolindibromid:

$C_9H_6BrN.C_2H_5Br.$

Schmelzpunkt 107° C. (uncorr.).

Dibromchinolin:

$C_9H_5Br_2N.$

Schmelzpunkt 119° C. (uncorr.).

V. Anabromchinolin:

$C_9H_6BrN.$

Siedepunkt 290° C. (uncorr.).

Schmelzpunkt 31—32° C. (uncorr.).

Anabromchinolindichromat:

$(C_9H_6BrN)_2H_2Cr_2O_7.$

Schmelzpunkt 205° C. (uncorr.).

Salpetersaures Anabromchinolin:

$C_9H_6BrN.HNO_3.$

Schmelzpunkt 199° C. (uncorr.).

Salzsaures Anabromchinolin:

$C_9H_6BrN.HCl.$

Schmelzpunkt 213° C. (uncorr.).

Platindoppelsalz:

$(C_9H_6Br.N.HCl)_2PtCl_4.$

Anabromchinolinaethylbromid:

$C_6H_9BrN.C_2H_5Br.$

Schmelzpunkt 214° C. (uncorr.).

Bromwasserstoffsaures Anabromchinolindibromid:

$C_9H_6BrN.Br_2HBr.$

Schmelzpunkt 106—107° C. (uncorr.).

Dibromchinolin:

$C_9H_5Br_2N.$

Schmelzpunkt 108° C. (uncorr.).

Vorliegende Arbeit wurde im Freiburger Universitätslaboratorium auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. A. Claus ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Claus, für die mir bei meinen Untersuchungen in freundlichster Weise zu Theil gewordene Unterstützung meinen herzlichsten und verbindlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im Juli 1887.

VICTOR TORNIER.